

PHASE CHANGE OPTICAL RECORDING MEDIUM

Patent number: JP2003067974
Publication date: 2003-03-07
Inventor: INAO TOSHIO; IIGUSA HITOSHI
Applicant: TOSOH CORP
Classification:
- **International:** G11B7/24
- **European:**
Application number: JP20020008682 20020117
Priority number(s):

Abstract of JP2003067974

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a phase change optical recording medium which has a high erasure rate at high linear speeds and is excellent in OW cycle property and environment protection.

SOLUTION: In a phase change optical recording medium which has multilayers containing at least a protection layer and a recording layer formed on a base plate to record and erase information using a reversible phase change between a crystalline and amorphous phases of a recording layer, the protection layer consists of films mainly containing an oxide. Especially, the protection layer facing either one surface of the recording layer is made of a film containing an oxide of Ta, or of aluminum and at least one or more kinds of carbide.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-67974

(P2003-67974A)

(43) 公開日 平成15年3月7日 (2003.3.7)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード (参考)
G 1 1 B 7/24	5 3 4	G 1 1 B 7/24	5 3 4 H 5 D 0 2 9
	5 0 1		5 0 1 Z
	5 1 1		5 1 1
	5 3 4		5 3 4 J
			5 3 4 K

審査請求 未請求 請求項の数26 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-8682 (P2002-8682)

(22) 出願日 平成14年1月17日 (2002.1.17)

(31) 優先権主張番号 特願2001-9463 (P2001-9463)

(32) 優先日 平成13年1月17日 (2001.1.17)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願2001-177013 (P2001-177013)

(32) 優先日 平成13年6月12日 (2001.6.12)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願2001-177014 (P2001-177014)

(32) 優先日 平成13年6月12日 (2001.6.12)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72) 発明者 稲生 俊雄

神奈川県海老名市中央3-4-6

(72) 発明者 飯草 仁志

神奈川県川崎市麻生区栗平1-9-1

Fターム (参考) 5D029 HA10 JA01 LA12 LA13 LA14

LA16 LB01 LC11 LC17

(54) 【発明の名称】 相変化光記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 高線速における消去率が高く、さらに、OWサイクル特性および耐環境性に優れた相変化光記録媒体を提供する。

【解決手段】 基板上に形成された、少なくとも保護層、記録層を含む多層膜を有し、記録層の結晶相とアモルファス相との間の可逆的な相変化を利用して、情報の記録・消去を行なう相変化光記録媒体において、前記保護層を酸化物を主成分とする膜で構成する。特に、前記記録層の少なくとも一方の側に接する保護層を、Taの酸化物又はAlの酸化物と、1種以上の炭化物とを含む膜で構成する。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に保護層、記録層を含む多層膜を形成し、この記録層の結晶相とアモルファス相との間の可逆的な相変化を利用して、情報の記録・消去を行なう相変化光記録媒体において、前記保護層が、元素の周期表4～6族及び12～16族の元素の酸化物から選ばれるいずれか1種以上の酸化物及び下記A群から選ばれる少なくとも1種以上の物質を含むことを特徴とする相変化光記録媒体。

A群：炭化物、窒化物

【請求項2】 保護層が、500℃における標準生成自由エネルギーが負である炭化物を含む膜であることを特徴とする請求項1に記載の相変化光記録媒体。

【請求項3】 保護層が、Ta、Ti、Al、Zr、Mn、Hf、Si、V、Cr、Be、Ce、Sm、Mo、Nbの炭化物から選ばれる1種以上の炭化物を含む膜であることを特徴とする請求項1又は2に記載の相変化光記録媒体。

【請求項4】 保護層中の炭化物の含有量が1mol%以上50mol%未満であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の相変化光記録媒体。

【請求項5】 保護層が、500℃における標準生成自由エネルギーが負である窒化物を含む膜であることを特徴とする請求項1に記載の相変化光記録媒体。

【請求項6】 保護層が、Ta、Nb、Al、La、Ce、Zr、Ca、Hf、Cr、Mg、Th、Ti、Sc、Be、V、B、In、Ba、Li、Ga、Mn、Si、Geの窒化物から選ばれる1種以上の窒化物を含むことを特徴とする請求項1又は5に記載の相変化光記録媒体。

【請求項7】 保護層中の窒化物の含有量が1mol%以上50mol%未満であることを特徴とする請求項1、5又は6のいずれか1項に記載の相変化光記録媒体。

【請求項8】 基板上に保護層、記録層を含む多層膜を形成し、この記録層の結晶相とアモルファス相との間の可逆的な相変化を利用して、情報の記録・消去を行なう相変化光記録媒体において、前記保護層が、元素の周期表4～6族及び12～16族の元素の酸化物から選ばれる1種以上の酸化物を主成分とする膜であることを特徴とする相変化光記録媒体。

【請求項9】 保護層がTaの酸化物と、下記B群から選ばれる1種以上の物質と、下記C群から選ばれる1種以上の物質とから構成される膜からなることを特徴とする請求項8記載の相変化光記録媒体。

B群：炭化物、窒化物

C群：Ta以外の元素の酸化物

【請求項10】 保護層中のTaの酸化物の含有量が50mol%以上であることを特徴とする請求項9に記載の相変化光記録媒体。

2

【請求項11】 C群のTa以外の元素の酸化物を熱伝導率が10W/mK以下の酸化物とすることを特徴とする請求項9又は10に記載の相変化光記録媒体。

【請求項12】 C群のTa以外の元素の酸化物を体積弾性率が $2.5 \times 10^6 \text{ kg/cm}^2$ 以下の酸化物とすることを特徴とする請求項9又は10に記載の相変化光記録媒体。

【請求項13】 C群のTa以外の元素の酸化物が下記C1群の物質から選ばれることを特徴とする請求項9又は10に記載の相変化光記録媒体。

C1群：SiO₂、ZrO₂、TiO₂、ThO₂、Li₂O、Na₂O、K₂O、BaO₂、ZnO、B₂O₃、SrO、In₂O₃、SnO₂、HfO₂

【請求項14】 保護層中の炭化物及び窒化物の含有量の合計が1mol%以上50mol%未満であることを特徴とする請求項9～13のいずれか1項に記載の相変化光記録媒体。

【請求項15】 基板上に保護層、記録層を含む多層膜を形成し、この記録層の結晶相とアモルファス相との間の可逆的な相変化を利用して、情報の記録・消去を行なう相変化光記録媒体において、前記保護層が、標準生成自由エネルギーが -300 kJ/mol 以下及び/又は熱伝導率が30W/mK以下の酸化物、窒化物、又は炭化物のいずれかからなる、あるいは、いずれかを50mol%以上含むことを特徴とする相変化光記録媒体。

【請求項16】 炭化物、窒化物、及び酸化物からなる群から選ばれる物質であって、前記保護層とは異なる物質を1種以上保護層に含むことを特徴とする請求項15に記載の相変化光記録媒体。

【請求項17】 基板上に保護層、記録層を含む多層膜を形成し、この記録層の結晶相とアモルファス相との間の可逆的な相変化を利用して、情報の記録・消去を行なう相変化光記録媒体において、保護層が1種以上の酸化物と下記D群から選ばれる1種以上の物質、及び1種以上の金属若しくは合金の混合膜からなることを特徴とする相変化光記録媒体。

D群：炭化物、窒化物

【請求項18】 保護層に含まれる金属の融点が600℃以上であることを特徴とする請求項17に記載の相変化光記録媒体。

【請求項19】 保護層に含まれる酸化物の500℃における生成自由エネルギーが -300 kJ/mol 以下であることを特徴とする特許請求項17又は18に記載の相変化光記録媒体。

【請求項20】 基板上に保護層、記録層を含む多層膜を形成し、この記録層の結晶相とアモルファス相との間の可逆的な相変化を利用して、情報の記録・消去を行なう相変化光記録媒体において、前記保護層が、Taの酸化物と、少なくとも1種の炭化物とからなり、該保護層の前記炭化物の含有量が1mol%以上40mol%以

3

下であり、かつ、前記保護層が前記記録層に接して形成されていることを特徴とする相変化光記録媒体。

【請求項 21】 基板上に保護層、記録層を含む多層膜を形成し、この記録層の結晶相とアモルファス相との間の可逆的な相変化を利用して、情報の記録・消去を行なう相変化光記録媒体において、前記保護層が、Al の酸化物と、少なくとも 1 種の炭化物とからなり、該保護層の前記炭化物の含有量が 1 mol % 以上 40 mol % 以下であり、かつ、前記保護層が前記記録層に接して形成されていることを特徴とする相変化光記録媒体。

【請求項 22】 基板上に保護層、記録層を含む多層膜を形成し、この記録層の結晶相とアモルファス相との間の可逆的な相変化を利用して、情報の記録・消去を行なう相変化光記録媒体において、前記保護層が、Ta の酸化物と、少なくとも 1 種の炭化物と、In、Si、Ti、Hf 及び Zr からなる群から選ばれる元素の酸化物の 1 種以上とを含有し、該保護層の前記炭化物の含有量が 1 mol % 以上 40 mol % 以下であり、かつ、前記保護層が前記記録層に接して形成されていることを特徴とする相変化光記録媒体。

【請求項 23】 基板上に保護層、記録層を含む多層膜を形成し、この記録層の結晶相とアモルファス相との間の可逆的な相変化を利用して、情報の記録・消去を行なう相変化光記録媒体において、前記保護層が Al の酸化物と、少なくとも 1 種の炭化物と、In、Si、Ti、Hf 及び Zr からなる群から選ばれる元素の酸化物の 1 種以上とを含有し、該保護層の前記炭化物の含有量が 1 mol % 以上 40 mol % 以下であり、かつ、前記保護層が前記記録層に接して形成されていることを特徴とする相変化光記録媒体。

【請求項 24】 保護層が、Si、Ti、Ta、Nb の炭化物から選ばれる 1 種以上の炭化物を含むことを特徴とする請求項 20～23 のいずれか 1 項に記載の相変化光記録媒体。

【請求項 25】 記録層が Ge、Sb 及び Te の合金、あるいはこの合金を主成分とする材料により構成されていることを特徴とする請求項 20～24 のいずれか 1 項に記載の相変化光記録媒体。

【請求項 26】 記録層におけるレーザービーム径を d ($=\lambda/NA$ 、 λ はレーザー波長、 NA は対物レンズの開口数)、線速度を v としたときに、 $d/v < 1.5 \times 10^{-7} s$ の条件で使用することを特徴とする請求項 20～25 のいずれか 1 項に記載の相変化光記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は書き換えが可能な光情報記録媒体のなかで、レーザービーム等によって記録層に相変化を生じさせ、情報の記録、再生および消去を行なう相変化光記録媒体に関する。

【0002】

4

【従来の技術】 相変化型光記録ディスクは書き換え可能な光記録ディスクの一種であり、記録層の可逆的な相変化（多くは結晶-アモルファス間）によって情報を記録するものである。単一ヘッドにより単層記録膜で光変調オーバーライトが可能であり、また、相変化に伴う反射率の変化により信号を読み取るので、CD-ROM 等の既存の光記録ディスクとの互換性が高い等の特徴を有することから、書き換え可能な光記録ディスクとして近年盛んに研究開発がなされており、書き換え可能な DVD に応用されている。

【0003】 相変化型光記録ディスク等の相変化光記録媒体は、一般に、記録層の結晶相（消去状態）上にレーザービームによってアモルファス相の記録マークを形成することによって記録を行ない、結晶相とアモルファス相との反射率の差を検出することによって再生信号を得る。また、信号記録の際のレーザービームの強度をアモルファス化の強度（ピークパワー）と結晶化の強度（バイアスパワー）との間で強度変調させることにより（図 1 参照）、単一ビーム、単層記録膜の組み合わせで光変調オーバーライト（ダイレクトオーバーライト：DOW）が可能であり、大容量かつ高速転送レートの記録ディスクを得ることができる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 相変化光記録媒体では上述のようにダイレクトオーバーライト（DOW）が可能である。しかし、高速転送を実現するために線速度を速くするとオーバーライト（OW）後に初期信号が完全に消えず、いわゆる消し残りが生じ、消去率が悪くなる。

【0005】 本発明は、高線速において消し残りを少なくし、消去率を向上させ、高記録感度で、さらに OW サイクル耐久性、および、耐候性も良い相変化光記録媒体を提供することを目的としている。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上述のような現状に鑑み、鋭意検討を重ねた結果、基板上に保護層、記録層を含む多層膜を形成し、この記録層の結晶相とアモルファス相との間の可逆的な相変化を利用して、情報の記録・消去を行なう相変化光記録媒体において、保護層を特定の成分からなる膜とすることにより高線速における消去率、耐久性が向上することを見出し、さらに、保護層の成分比を特定の範囲とすることによりさらに上記効果が向上することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】 すなわち、基板上に保護層、記録層を含む多層膜を形成し、この記録層の結晶相とアモルファス相との間の可逆的な相変化を利用して、情報の記録・消去を行なう相変化光記録媒体において、前記保護層が、元素の周期表 4～6 族及び 12～16 族の元素の酸化物から選ばれるいずれか 1 種以上の酸化物及び下記 A 群から

50

5

選ばれる少なくとも1種以上の物質を含むことを特徴とする相変化光記録媒体に関する。

A群：炭化物、窒化物

上記A群から選ばれる材料としては、500℃における標準生成自由エネルギーが負である炭化物、特に、Ta、Ti、Al、Zr、Mn、Hf、Si、V、Cr、Be、Ce、Sm、Mo、Nbの炭化物から選ばれる1種以上の炭化物であることが好ましい。

【0008】また、上記A群から選ばれる材料としては、他に、500℃における標準生成自由エネルギーが負である窒化物、特に、Ta、Nb、Al、La、Ce、Zr、Ca、Hf、Cr、Mg、Th、Ti、Sc、Be、V、B、In、Ba、Li、Ga、Mn、Siの窒化物から選ばれる1種以上の窒化物であることが好ましい。

【0009】さらに、上記保護層中の上記A群から選ばれた材料の全含有量は1mol%以上50mol%未満の範囲であることが好ましい。

【0010】また、本発明は基板上に保護層、記録層を含む多層膜を形成し、この記録層の結晶相とアモルファス相との間の可逆的な相変化を利用して、情報の記録・消去を行なう相変化光記録媒体において、前記保護層が、元素の周期表4～6族及び12～16族の元素の酸化物から選ばれる1種以上の酸化物を主成分とする膜であることを特徴とする相変化光記録媒体に関する。

【0011】上記保護層がTaの酸化物、および下記B群から選ばれる1種以上の物質、および下記C群から選ばれる1種以上の物質から構成される膜からなることが望ましい。

B群：炭化物、窒化物

C群：Ta以外の元素の酸化物

上記保護層中のTaの酸化物の含有量は50mol%以上である事が望ましい。

【0012】上記保護層に加えるC群のTa以外の元素の酸化物の熱伝導率は10W/mK以下であることが望ましく、より望ましくは7W/mK以下、さらに望ましくは5W/mK以下である。また、C群のTa以外の元素の酸化物の体積弾性率は $2.5 \times 10^6 \text{ kg/cm}^2$ 以下であることが望ましく、より望ましくは $2.0 \times 10^6 \text{ kg/cm}^2$ 以下、さらに望ましくは $1.5 \times 10^6 \text{ kg/cm}^2$ 以下である。また、C群のTa以外の元素の酸化物が下記C1群から選ばれる1種以上の物質から選ばれることが望ましい。

C1群：SiO₂、ZrO₂、TiO₂、ThO₂、Li₂O、Na₂O、K₂O、BaO₂、ZnO、B₂O₃、SrO、In₂O₃、SnO₂、HfO₂

さらに、上記保護層に加える炭化物、及び窒化物の含有量の合計は1mol%以上50mol%未満の範囲であることが好ましい。

【0013】また、本発明は基板上に保護層、記録層を

6

含む多層膜を形成し、この記録層の結晶相とアモルファス相との間の可逆的な相変化を利用して、情報の記録・消去を行なう相変化光記録媒体において、前記保護層が、標準生成自由エネルギーが -300 kJ/mol 以下及び/又は熱伝導率が30W/mK以下の酸化物、窒化物、又は炭化物のいずれかからなる、あるいは、いずれかを50mol%以上含むことを特徴とする相変化光記録媒体に関する。

【0014】上記保護層に50mol%以上含有される主成分に加える物質としては、主成分以外の炭化物、窒化物、及び酸化物からなる群から選ばれる1種以上の物質が好ましい。

【0015】また、本発明は基板上に保護層、記録層を含む多層膜を形成し、この記録層の結晶相とアモルファス相との間の可逆的な相変化を利用して、情報の記録・消去を行なう相変化光記録媒体において、保護層が1種以上の酸化物と下記D群から選ばれる1種以上の物質、及び1種以上の金属若しくは合金の混合膜からなることを特徴とする相変化光記録媒体に関する。

D群：炭化物、窒化物

上記保護層に含まれる金属若しくは合金の融点は600℃以上が好ましく、より好ましくは660℃以上であり、更に好ましくは850℃以上である。また、保護層に含まれる酸化物の500℃における生成自由エネルギーは -300 kJ/mol 以下であることが好ましく、より好ましくは -400 kJ/mol 以下、さらに好ましくは -500 kJ/mol 以下である。

【0016】また、上記相変化記録媒体の記録層はGe、Sb及びTeの合金、あるいはこの合金を主成分とする材料により構成されていることが好ましい。

【0017】本発明の相変化光記録媒体は高線速領域での消去率特性が優れており、レーザービーム径を $d (= \lambda / \text{NA})$ 、線速度を v としたときに、 d/v の値が 1.5×10^{-7} 秒未満($d/v < 1.5 \times 10^{-7} \text{ s}$)の高転送速度領域で使用される相変化光記録媒体として好適に使用することができる。

【0018】なお、本発明の相変化光記録媒体の保護層としては、(1) Ta₂O₅とSiCからなる保護層、(2) Ta₂O₅とTiCからなる保護層、(3) Ta₂O₅とNb₂Cからなる保護層、(4) Al₂O₃とSiCからなる保護層、(5) Ta₂O₅とSiCとSiO₂からなる保護層等が特に好ましい。

【0019】

【発明の実施の形態】以下に本発明をさらに詳細に説明する。

【0020】図2は本発明の相変化光記録媒体の一例の構造を示す部分断面図である。図2の相変化光記録媒体は、基板21上に、第一保護層22、記録層23、第二保護層24、反射層25が積層されている。

【0021】基板21としては使用するレーザーの波長

7

領域において十分透明であり、機械特性などの媒体基板としての特性を満たすものであれば特に限定されず、ガラス、ポリカーボネート、アモルファスポリオレフィン等を用いることができる。

【0022】第一保護層22、および、第二保護層24は、元素の周期表4～6族及び12～16族の元素の酸化物から選ばれるいずれか1種以上の酸化物及び下記A群から選ばれる少なくとも1種以上の物質を含む膜からなる。

A群：炭化物、窒化物

上記A群の炭化物としては、500℃における標準生成自由エネルギーが負である炭化物が好ましく、特に、Ta、Ti、Al、Zr、Mn、Hf、Si、V、Cr、Be、Ce、Sm、Mo、Nbの炭化物から選ばれる1種以上の炭化物が好ましい。上記A群の窒化物としては、500℃における標準生成自由エネルギーが負である窒化物が好ましく、特に、Ta、Nb、Al、La、Ce、Zr、Ca、Hf、Cr、Mg、Th、Ti、Sc、Be、V、B、In、Ba、Li、Ga、Mn、Siの窒化物から選ばれる1種以上の窒化物であることが好ましい。

【0023】上記に挙げた内、酸化物としてはTa、Al、Ti、Zr、Si、Nbの酸化物が特に好ましく、この中でも、Ta、Alの酸化物は特に好ましい。また、炭化物としては上記に挙げた内、Si、Ti、Ta、Nbの炭化物が特に好ましい。

【0024】さらに、保護層に含まれる炭化物、あるいは窒化物の含有量は1mol%以上50mol%未満が好ましく、より好ましくは1mol%以上40mol%以下、さらに好ましくは1mol%以上30mol%以下の範囲である。含有量が50mol%を超えると膜の消費係数(k)が大きくなる場合があり、透明度が悪くなって相変化光記録媒体として現実的ではなくなる。

【0025】また、元素の周期表4～6族及び12～16族の元素の酸化物から選ばれる1種以上の酸化物を主成分とする膜を第一保護層22、および、第二保護層24としても良い。この場合、Taの酸化物、および下記B群から選ばれる1種以上の物質、および下記C群から選ばれる1種以上の物質から構成される膜であることが望ましい。

B群：炭化物、窒化物

C群：Ta以外の元素の酸化物

上記保護層中のTaの酸化物含有量は50mol%以上である事が望ましい。

【0026】上記保護層中のTa以外の元素の酸化物の熱伝導率は10W/mK以下であることが望ましく、より望ましくは7W/mK以下、さらに望ましくは5W/mK以下である。また、上記保護層中のTa以外の元素の酸化物の体積弾性率は $2.5 \times 10^6 \text{ kg/cm}^2$ 以下であることが望ましく、より望ましくは 2.0×10^6

8

kg/cm^2 以下、さらに望ましくは $1.5 \times 10^6 \text{ kg/cm}^2$ 以下である。熱伝導率が10W/mK以下である酸化物の具体例としてはSiO₂、ZrO₂、TiO₂、ThO₂等が挙げられ、体積弾性率が $2.5 \times 10^6 \text{ kg/cm}^2$ 以下である酸化物の具体例としてはSiO₂、ZrO₂、ThO₂、TiO₂、SnO₂、ZnO等が挙げられる。また、Li₂O、Na₂O、K₂O、BaO₂は含有させることにより熱伝導率を低下させる効果があり、また、B₂O₃、SrO、In₂O₃は含有させることにより体積弾性率を低下させる効果がある。

【0027】さらに、保護層に含まれる炭化物、あるいは窒化物の含有量は1mol%以上50mol%未満が好ましく、より好ましくは3mol%以上40mol%以下、さらに好ましくは5mol%以上30mol%以下の範囲である。含有量が50mol%を超えると膜の消費係数(k)が大きくなる場合があり、透明度が悪くなって相変化光記録媒体として現実的ではなくなる。保護層に含まれる炭化物としてはTa、Ti、Al、Zr、Mn、Hf、Si、V、Cr、Be、Ce、Sm、Mo、Nbから選ばれる1種以上の炭化物であることが好ましく、また、窒化物としては、Ta、Nb、Al、La、Ce、Zr、Ca、Hf、Cr、Mg、Th、Ti、Sc、Be、V、B、In、Ba、Li、Ga、Mn、Si、Geから選ばれる1種以上の窒化物であることが好ましい。

【0028】上記に挙げた内、Ta酸化物に加える酸化物としてはSi、Zr、Ti、Hf、Inの酸化物が特に好ましい。また、炭化物としては上記に挙げた内、Si、Ti、Ta、Nbの炭化物が特に好ましい。

【0029】また、Ta含有保護層の熱伝導率は7W/mK以下であることが望ましく、より望ましくは5W/mK以下、さらに望ましくは3W/mK以下である。

【0030】また、標準生成自由エネルギーが -300 kJ/mol 以下及び/または熱伝導率が30W/mK以下の酸化物、窒化物、又は炭化物のいずれかからなる、あるいは、いずれかを50mol%以上含む膜を第一保護層22、および、第二保護層24としても良い。この場合、標準生成自由エネルギーは -350 kJ/mol 以下がより好ましく、さらに好ましくは -400 kJ/mol である。熱伝導率は15W/mK以下がより好ましく、さらに好ましくは7W/mK以下である。標準生成自由エネルギーが -300 kJ/mol 以下で、かつ、熱伝導率が30W/mK以下の物質はより好ましく、標準生成自由エネルギーが -300 kJ/mol 以下で、かつ、熱伝導率が15W/mK以下の物質はさらに好ましく、標準生成自由エネルギーが -300 kJ/mol 以下で、かつ、熱伝導率が7W/mK以下の物質はさらに好ましい。ここで、例えば、酸化物を主成分した物質とは、酸化物を50mol%以上含有した物質であることを意味する。窒化物、炭化物の場合も同様

9

である。上記保護層の主成分に加える物質としては、主成分以外の炭化物、窒化物、及び酸化物からなる群から選ばれる1種以上の物質が好ましい。酸化物としては、元素の周期表4～6族及び12～16族の各々の元素の酸化物から成る群から選ばれる1種以上の酸化物が好ましい。炭化物としては、Ta、Ti、Al、Zr、Mn、Hf、Si、V、Cr、Be、Ce、Sm、Mo、Nbの炭化物から選ばれる1種以上の炭化物が好ましい。窒化物としては、Ta、Nb、Al、La、Ce、Zr、Ca、Hf、Cr、Mg、Th、Ti、Sc、Be、V、B、In、Ba、Li、Ga、Mn、Siの窒化物から選ばれる1種以上の窒化物が好ましい。

【0031】保護層が、酸化物と窒化物、あるいは、酸化物と炭化物などからなるというような多成分系からなる場合には、多成分系保護層の熱伝導率は7W/mK以下であることが望ましく、より望ましくは5W/mK以下、さらに望ましくは3W/mK以下である。

【0032】また、1種以上の酸化物と下記D群から選ばれる1種以上の物質と1種以上の金属若しくは合金の混合膜からなる膜を第一保護層22、および、第二保護層24としても良い。

D群：炭化物、窒化物

この保護層に含まれる酸化物の500℃における生成自由エネルギーは-300KJ/mol以下であることが好ましく、より好ましくは-400KJ/mol以下、更に好ましくは-500KJ/mol以下である。具体的には、Sn、In、Cr、Ta、Ti、Si、Zr、Al、Hf、Mgのいずれか1種以上の酸化物が好ましい。500℃における生成自由エネルギーを-300KJ/mol以下とすることで、記録層と保護層の間の濡れ性が変化し、消去率が向上するものと考えられる。D群の炭化物としては、Zr、Si、Ti、Ta、Al、Mn、Hf、V、Cr、Be、Ce、Sm、Mo、Nbのいずれか一種以上の炭化物が好ましい。また、D群の窒化物は、Nb、La、Ce、Zr、Ca、Hf、Cr、Th、Sc、Be、V、B、In、Ba、Li、Ga、Mn、Si、Ta、Ti、Mg、Alのいずれか一種以上の窒化物が好ましい。D群の物質を添加することにより、膜の密着性が向上したり、膜の弾性率が変化して、記録層の熱膨張サイクルに対して、耐久性が向上し、オーバーライト（以下OWと称する）サイクル耐久性が向上するものと考えられる。保護層に含まれる金属若しくは合金の融点は600℃以上の物質が好ましく、より好ましくは660℃であり、更に好ましくは850℃以上である。具体的にはMg、Al、Ge、Ag、Au、Cu、Ni、Co、Hf、Zr、Pt、Ti、Cr、Ta、W及びこれらの合金が好ましい。金属若しくは合金を含有させることにより、記録層と保護層の間の濡れ性が変化し、膜の密着性が向上するものと考えられる。

10

【0033】これらの第一、第二保護層を構成する一種以上の酸化物と下記D1群から選ばれる1種以上の物質と1種以上の金属の混合膜のD1群の含有量はD1群／（酸化物+A群）のモル比で5%以上～70%以下とすることが好ましく、より好ましくは10%以上～50%であり、更に好ましくは15%以上～40%である。

D1群：炭化物、窒化物

D1群の含有量が70mol%を超えると膜の消費係数(k)が大きくなり、透明度が悪くなって相変化光記録媒体として現実的ではなくなる。

【0034】また、金属若しくは合金の含有量は、金属若しくは合金／（（酸化物+D1群）+金属若しくは合金）のモル比で0.1%以上～25%以下が好ましく、より好ましくは0.4%以上～20%であり、更に好ましくは0.8%以上～10%である。金属若しくは合金の含有量が25mol%を超えると膜の消費係数(k)が大きくなり、透明度が悪くなって相変化光記録媒体として現実的ではなくなる。

【0035】記録層23には、GeSbTe系薄膜、InSbTe系薄膜等の可逆的相変化を有する膜を使用することができるが、Ge、Sb及びTeの合金、あるいはこの合金を主成分とする材料を使用することが好ましい。記録層と、少なくとも一方の保護層は接するように形成する。記録層と上記保護層を接して形成する事により、接触面（界面）において結晶核生成が促進され、結晶化がより早く進行する。記録層として、GeSbTe系薄膜、InSbTe系薄膜等を使用する事ができるが、GeSbTe系薄膜の結晶化は核生成が主体となって起きるため上記保護層を有する本発明の相変化光記録媒体の記録層として特に好ましい。

【0036】反射層25はAl合金やAg合金等の使用するレーザーの波長域において反射率の高い膜から構成される。

【0037】上記第一、第二保護層は記録層を保護する役割のほかに記録層への光吸収効率を高めたり、また、記録前後の反射光の変化量を大きくする役割も有するためこれらの厚さは使用するレーザー波長や、記録層の膜厚などを考慮して最適になるように設計する。

【0038】本発明では、上述の構造の他、第一保護層、あるいは、第二保護層のみに本発明の保護層を使用し、他方は別の物質からなる保護層を形成して使用することもできる。

【0039】以上の第一、第二保護層、記録層、反射層はDCスパッタ法、RFスパッタ法、真空蒸着法等の真空成膜技術により成膜することができる。

【0040】さらに、これらの層を形成した後、その上に、必要に応じて合成樹脂等からなる保護コート層を形成しても良い。

【0041】また、本発明の保護層は膜形成順序を逆にした、いわゆる、表面再生型光記録媒体にも使用するこ

とができる。

【0042】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0043】（実施例1、比較例1）以下に示すようにして、図3に示すような構造の相変化光記録媒体を製造した。0.7μmの幅の溝を1.4μmピッチで形成したポリカーボネート製のディスク状の基板31上にTa₂O₅とSiCからなる第一保護層32（膜厚：100nm）をTa₂O₅ターゲットとSiCターゲットとの同時RFスパッタリングにより成膜した。その後、Ge₂Sb₂Te₅からなる記録層33（膜厚：20nm）をGe₂Sb₂Te₅合金ターゲットのDCスパッタリングにより成膜した。さらにTa₂O₅とSiCからなる第二保護層34（膜厚：20nm）をTa₂O₅ターゲットとSiCターゲットとの同時RFスパッタリングにより成膜した。この後、反射層35としてAl-3wt%Cr合金膜（膜厚：150nm）を形成した。この上に、保護コート層36として紫外線硬化樹脂を10μmの厚みに形成して相変化光記録媒体を完成させた。

【0044】以上のような構造で保護層形成の際のTa₂O₅ターゲット投入パワーとSiCターゲット投入パワーの比を変化させることによりSiCの含有量が1～70mol%の組成の保護層を有する相変化光記録媒体を作製した（実施例1）。また、比較のためにSiCを含まない保護層（SiC含有量0mol%）を有する相変化光記録媒体をあわせて作製した（比較例1）。

【0045】（実施例2）第一保護層、第二保護層の主成分をTiO₂、ZrO₂、Al₂O₃、SiO₂、ZnO、In₂O₃、SnO₂、Nb₂O₅、GeOとし、SiCを10mol%添加して形成した以外は、実施例1と同様の方法で相変化光記録媒体を作製した。

【0046】（実施例3）第一保護層、第二保護層の主*

*成分をTa₂O₅とし、添加物としてTiC、Al₄C₃、ZrC、MnC₂、HfC、VC、Cr₃C₂、Be₂C、CeC₂、SmC₂、Mo₂C、Nb₂Cを10mol%添加して形成した以外は、実施例1と同様の方法で相変化光記録媒体を作製した。

【0047】（実施例4）第一保護層、第二保護層の主成分をTa₂O₅とし、添加物としてNb₂N、AlN、LaN、CeN、ZrN、Ca₃N₂、HfN、CrN、Mg₃N₂、TiN、ScN、Be₃N₂、VN、BN、Li₃N、Ga₃N、Mn₄N、SiN、GeNを10mol%添加して形成した以外は、実施例1と同様の方法で相変化光記録媒体を作製した。

【0048】（実施例5）第一保護層の主成分をTa₂O₅とし、添加物としてSiCを10mol%添加して形成し、第二保護層をZnS-20mol%SiO₂で形成した以外は、実施例1と同様の方法で相変化光記録媒体を作製した。

【0049】（実施例6）第一保護層をZnS-20mol%SiO₂で形成し、第二保護層の主成分をTa₂O₅とし、添加物としてSiCを10mol%添加して形成した以外は、実施例1と同様の方法で相変化光記録媒体を作製した。

【0050】（実施例7）基板上的膜形成順を反射層（膜厚：150nm）、第一保護層（膜厚：20nm）、記録層（膜厚：20nm）、第二保護層（膜厚：100nm）とし、この上に0.1mmの保護コート層を形成した以外は、実施例1と同様の方法で逆構成の表面再生型相変化光記録媒体を作製した。

【0051】実施例1～7において主成分に添加した炭化物、窒化物の500℃における標準生成自由エネルギーの値を表1に示す。

【0052】

【表1】

SiC	-68	Nb ₂ N	-388	BN	-360
TiC	-175	AlN	-470	Li ₃ N	-154
Al ₄ C ₃	-62	LaN	-431	GaN	-38
ZrC	-190	CeN	-468	Mn ₄ N	-151
MnC ₂	-273	ZrN	-583	SiN	-243
HfC	-225	Ca ₃ N ₂	-280		
VC	-146	HfN	-604		
Cr ₃ C ₂	-50	CrN	-119		
Be ₂ C	-108	Mg ₃ N ₂	-305		
CeC ₂	-55	TiN	-528		
SmC ₂	-48	ScN	-469		
Mo ₂ C	-47	Be ₃ N ₂	-442		
Nb ₂ C	-185	VN	-298		

[kJ/mol C]

[kJ/mol N₂]

[kJ/mol N₂]

（比較例2）以下に示すようにして、図3に示すような構造の相変化光記録媒体を製造した。0.7μmの幅の

13

溝を1.4 μm ピッチで形成したポリカーボネート製のディスク状の基板31上にZnSとSiO₂からなる第一保護層32(膜厚:100nm)をZnS-20mol%SiO₂ターゲットのRFスパッタリングにより成膜した。この後、Ge₂Sb₂Te₅からなる記録層33(膜厚:20nm)をGe₂Sb₂Te₅合金ターゲットのDCスパッタリングにより成膜した。さらに第二保護層34としてZnSとSiO₂からなる膜(膜厚:20nm)をZnS-20mol%SiO₂ターゲットのRFスパッタリングにより形成した。この後、反射層35としてAl-3wt%Cr合金膜(膜厚:150nm)を形成した。この上に、保護コート層36として紫外線硬化樹脂を10 μm の厚みに形成して相変化光記録媒体を完成させた。

【0053】実施例1~6及び比較例1、2の相変化光記録媒体を記録再生装置にセットして、線速度6m/secで回転させながら、680nmの波長のレーザービーム(対物レンズNA:0.55)を10mWの強度で照射して記録層を結晶化させた。次に、記録層を結晶化させた領域のトラック上に同じ装置を使用して、線速度6m/secで0.6 μm の長さのアモルファスマークを記録した(記録ピッチ:1.2 μm)。この記録の際、図4に示すようなオフパルスを付加したレーザー変調パターンを使用し、オフパルスパワー(P_{off})および再生パワー(P_r)を1mW、また、ピークパワーの幅を50ns、オフパルスの幅は33nsとした。ボトムパワー(P_b)を5mWとしてピークパワー(P_p)を変化させアモルファスマークを記録し、CNRが最大となるP_pを最適P_p(P_{p0})とした。次に、P_b=5mW、P_p=P_{p0}としてアモルファスマークを記録し、種々のパワーのレーザービームを照射してアモルファスマークを消去した。この時、消去前後でのキャリアレベルの差を消去率として測定し、消去率が最大となるレーザーパワーを最適P_b(P_{b0})とした。次に、P_pを(P_{p0}-1)mW、P_bを(P_{b0}-1)mWとしてアモルファスマーク(マーク長:0.6 μm)を記録し、(P_{b0}-1)mWのレーザーで消去する。この記録-消去を1トラック当たり20回行なった(以下、この工程を初期化処理と呼ぶ)。

【0054】初期化処理したトラックに対して、線速度6m/secで0.6 μm の長さのアモルファスマークをP_r=1mW、P_{off}=1mW、P_p=P_{p0}、P_b=P_{b0}のレーザーパワーで記録した(記録ピッチ:1.2 μm)。この記録マークを種々の線速度、消去パワーで消去し、消去前後でのキャリアレベルの差を消去率として測定した。

【0055】実施例1の各保護層組成のサンプルと比較例1(SiC含有量0mol%)、比較例2のサンプルの消去率の線速度依存性を図5に示す。Ta₂O₅とSiCの組成比は同条件で成膜した保護層の蛍光X線分析、E

14

PMAから求めた。図5から本発明の保護層では比較例に比べて高線速領域(レーザービーム径をd($=\lambda/N$ A)、線速度をvとしたときにd/v<1.5 $\times 10^{-7}$ sの領域)において高い消去率が得られることがわかる。

【0056】また、実施例1のSiC含有量10%のサンプル及び実施例2の各サンプルの線速度12m/sでの消去率の測定結果を表2に示す。表2から、酸化物としてはTa、Al、Ti、Zr、Si、Nbの酸化物が特に好ましく、この中でも、Ta、Alの酸化物が特に好ましいことが分かる。また、実施例3の各サンプルの線速度12m/sでの消去率の測定結果を表3に示す

(表3には、実施例1のSiC含有量10%のサンプルの測定結果を炭化物SiCとして合わせて示している)。炭化物としてはSi、Ti、Nbの炭化物が特に好ましいことが分かる。

【0057】

【表2】

主酸化物	消去率 [dB]
Ta ₂ O ₅	29
TiO ₂	26
ZrO ₂	26
Al ₂ O ₃	27
SiO ₂	26
Nb ₂ O ₅	26
ZnO	25
In ₂ O ₃	25
SnO ₂	25
GeO	25

(12m/s)

【表3】

炭化物	消去率 [dB]
SiC	29
TiC	28
Al ₄ C ₃	26
ZrC	27
MnC ₂	26
HfC	25
VC	26
Cr ₃ C ₂	26
Be ₂ C	25
CeC ₂	26
SmC ₂	25
Mo ₂ C	25
Nb ₂ C	28

(12m/s)

15

さらに、実施例4～6の各々のサンプルについても同様な測定を行ない、比較例2に比べて高線速領域(レーザービーム径を $d(=\lambda/NA)$ 、線速度を v としたときに $d/v < 1.5 \times 10^{-7} \text{s}$ の領域)において高い消去率が得られることが確認された。

【0058】また、同サンプルに対して、 $P_r = 1 \text{ mW}$ 、 $P_{\text{off}} = 1 \text{ mW}$ 、 $P_p = P_{p0}$ 、 $P_b = P_{b0}$ のレーザーパワーで $0.6 \mu\text{m}$ の長さのアモルファスマーク(記録ピッチ： $1.2 \mu\text{m}$)と $1.6 \mu\text{m}$ の長さのアモルファスマーク(記録ピッチ： $3.2 \mu\text{m}$)のマークを交互に記録(オーバーライト：OW)するOWサイクルテストを行なった結果、実施例1～6の各々のサンプルは比較例1、2に比べてサイクル耐久性が向上していることが確認された。

【0059】さらに、同じサンプルを 85°C 、 $95\% \text{RH}$ の環境に250時間保存する加速環境試験を行なった結果、実施例1～6の各々のサンプルは比較例1、2に比べて耐候性が向上していることが確認された。

【0060】また、実施例7のサンプルについて、記録再生テストを行なったところ、良好なCNR、および消去率が得られ、表面再生型光記録媒体として使用可能であることが確認された。

【0061】(実施例8)以下に示すようにして、図3に示すような構造の相変化光記録媒体を製造した。 $0.7 \mu\text{m}$ の幅の溝を $1.4 \mu\text{m}$ ピッチで形成したポリカーボネート製のディスク状の基板31上に Ta_2O_5 と SiC と SiO_2 からなる第一保護層32(膜厚： 100 nm)を Ta_2O_5 ターゲット上に SiC 材料および SiO_2 材料をのせてRFスパッタリングすることにより成膜した。この後、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ からなる記録層33(膜厚： 20 nm)を $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 合金ターゲットのDCスパッタリングにより成膜した。さらに Ta_2O_5 と SiC と SiO_2 からなる第二保護層34(膜厚： 20 nm)を Ta_2O_5 ターゲット上に SiC 材料および SiO_2 材料をのせてRFスパッタリングすることにより成膜した。この後、反射層35として $\text{Al}-3 \text{ wt}\% \text{ Cr}$ 合金膜(膜厚： 150 nm)を形成した。この上に、保護コート層36として紫外線硬化樹脂を $10 \mu\text{m}$ の厚みに形成して相変化光記録媒体を完成させた。

【0062】以上のような構造で保護層形成の際の Ta_2O_5 ターゲット上の SiC 材料と SiO_2 材料の数を変化させることにより種々の組成の保護層を有する相変化光記録媒体を作製した。

【0063】(実施例9)第一保護層、および第二保護層の SiO_2 の代わりに ZrO_2 、あるいは TiO_2 、あるいは ThO_2 、あるいは Li_2O 、あるいは Na_2O 、あるいは K_2O 、あるいは BaO 、あるいは ZnO 、あるいは B_2O_3 、あるいは SrO 、あるいは In_2O_3 、あるいは HfO_2 、あるいは SnO_2 をそれぞれ $10 \text{ mol}\%$ 含有させ、 SiC の含有量を $30 \text{ mol}\%$ としたこと

16

以外は、実施例8と同様の方法で相変化光記録媒体を作製した。

【0064】(実施例10)第一保護層を SiC を $30 \text{ mol}\%$ 、 SiO_2 を $10 \text{ mol}\%$ 含有した Ta_2O_5 とし、第二保護層を $\text{ZnS}-20 \text{ mol}\% \text{ SiO}_2$ で形成した以外は、実施例8と同様の方法で相変化光記録媒体を作製した。

【0065】(実施例11)第一保護層を $\text{ZnS}-20 \text{ mol}\% \text{ SiO}_2$ とし、第二保護層を SiC を $30 \text{ mol}\%$ 、 SiO_2 を $10 \text{ mol}\%$ 含有した Ta_2O_5 で形成した以外は、実施例8と同様の方法で相変化光記録媒体を作製した。

【0066】(実施例12)基板上的膜形成順を反射層(膜厚： 100 nm)、第一保護層(膜厚： 20 nm)、記録層(膜厚： 20 nm)、第二保護層(膜厚： 100 nm)とし、この上に 0.1 mm の保護コート層を形成した以外は、実施例8と同様の方法で逆構成の表面再生型相変化光記録媒体を作製した。

【0067】実施例8～11の相変化光記録媒体を初期化装置を使用して記録層の初期結晶化を行なった。

【0068】次に、記録層を結晶化させた領域のトラック上に、線速度 6 m/sec で $0.6 \mu\text{m}$ の長さのアモルファスマークを記録した(記録ピッチ： $1.2 \mu\text{m}$)。この記録の際、図4に示すようなオフパルスを加したレーザー変調パターンを使用し、オフパルスパワー(P_{off})および再生パワー(P_r)を 1 mW 、また、ピークパワーの幅を 50 ns 、オフパルスの幅は 33 ns とした。バイアスパワー(P_b)を 5 mW としてピークパワー(P_p)を変化させアモルファスマークを記録し、CNRが最大となる P_p を最適 P_p (P_{p0})とした。次に、 $P_b = 5 \text{ mW}$ 、 $P_p = P_{p0}$ としてアモルファスマークを記録し、種々のパワーのレーザービームを照射してアモルファスマークを消去した。この時、消去前後でのキャリアレベルの差を消去率として測定し、消去率が最大となるレーザーパワーを最適 P_b (P_{b0})とした。次に、 P_p を($P_{p0}-1$) mW 、 P_b を($P_{b0}-1$) mW としてアモルファスマーク(マーク長： $0.6 \mu\text{m}$)を記録し、($P_{b0}-1$) mW のレーザーで消去する。この記録-消去を1トラック当たり20回行なった。

【0069】初期化处理したトラックに対して、 $P_b = P_{b0} \text{ mW}$ として、線速度 6 m/sec でアモルファスマーク(マーク長： $0.6 \mu\text{m}$)を記録し、CNRの記録パワー(P_p)依存性(以下パワーカーブと呼ぶ)を測定した。また、初期化处理したトラックに対して、線速度 6 m/sec で $0.6 \mu\text{m}$ の長さのアモルファスマークを $P_r = 1 \text{ mW}$ 、 $P_{\text{off}} = 1 \text{ mW}$ 、 $P_p = P_{p0}$ 、 $P_b = P_{b0}$ のレーザーパワーで記録し(記録ピッチ： $1.2 \mu\text{m}$)、この記録マークを種々の線速度、消去パワーで消去し、消去前後でのキャリアレベルの差を消去

17

率として測定した。

【0070】比較例1の Ta_2O_5 のみの保護層、実施例1のSiCを10mol%含有させた Ta_2O_5 保護層、及び実施例8のSiC、 SiO_2 を各10mol%含有させた Ta_2O_5 保護層を有する各サンプルのパワーカーブを図6に示す。図6におけるパワーカーブがCNR=30dBと交わる交点を各々のサンプルの記録感度(Pth)として定義した。実施例1のSiC含有量5及び10mol%のサンプル、実施例8並びに比較例1の各保護層組成のサンプルのPthを表4に示す。

【0071】SiCと SiO_2 の組成は同条件で成膜した保護層の蛍光X線分析、EPMAから求めた。表4から本発明の保護層では、 Ta_2O_5 のみの保護層に比べて記録感度が高くなっていることがわかる。また、各サンプルの消去率測定から高線速領域(レーザービーム径を $d(=\lambda/NA)$ 、線速度を v としたときに $d/v < 1.5 \times 10^{-7}s$ の領域)において比較例に比べて高い消去率が得られることが確かめられた。

【0072】

【表4】

サンプル	SiC [mol%]	SiO_2 [mol%]	Pth [mW]
比較例1	0	0	10.3
実施例1-1	5	0	9.7
実施例1-2	10	0	9.3
実施例8-1	10	5	9.1
実施例8-2	10	10	8.7
実施例8-3	10	20	8.3
実施例8-4	10	30	8.0
実施例8-5	10	40	7.5
実施例8-6	20	10	8.4
実施例8-7	30	10	8.5
実施例8-8	40	10	8.8
実施例8-9	50	10	9.7

また、実施例9～11の各々のサンプルについても同様な測定を行なった。実施例9の結果を表5に示す。表5において、◎、○、△はそれぞれ記録感度が Ta_2O_5 -30mol%SiC保護層に比べ1.5mW以上、0.5～1.5mW、0.1～0.5mW以上高いことを表わす。表5から、熱伝導率が10W/mK以下である酸化物、あるいは、体積弾性率が $2.5 \times 10^6 kg/cm^2$ 以下である酸化物で記録感度の向上効果が高いことがわかる。特に、Si、Zr、Ti、Hf、Inの酸化物を使用したときに感度向上の効果が大きいことが分かる。また、各サンプルとも比較例1、2に比べて高線速領域(レーザービーム径を $d(=\lambda/NA)$ 、線速度を v としたときに $d/v < 1.5 \times 10^{-7}s$ の領域)において高い消去率が得られることが確認された。また、実

18

施例10、11の測定結果から第一保護層、あるいは第二保護層のみに形成したサンプルでも消去率向上、記録感度向上の効果が確認された。

【0073】

【表5】

物質	熱伝導率 [W/mK]	体積弾性率 ($\times 10^6$) [kg/cm ²]	記録感度 特性
SiO_2	1.38	0.38	◎
ZrO_2	1.88	1.34	◎
TiO_2	6.28	1.75	◎
ThO_2	8.10	1.47	○
Li_2O			○
Na_2O			○
K_2O			○
BaO			○
ZnO		1.33	○
B_2O_3			○
SrO			○
HfO_2			◎
In_2O_3			◎
SnO_2	17.16	2.13	△

(空欄は文献値なし)

また、同サンプルに対して、 $P_r=1mW$ 、 $P_{off}=1mW$ 、 $P_p=P_{p0}$ 、 $P_b=P_{b0}$ のレーザーパワーで0.6 μm の長さのアモルファスマーク(記録ピッチ:1.2 μm)のダイレクトオーバーライト(DOW)サイクルテストを行なった結果、実施例8～11の各々のサンプルは比較例1、2に比べてサイクル耐久性が向上していることが確認された。

【0074】さらに、同じサンプルを85℃、95%RHの環境に250時間保存する加速環境試験を行なった結果、実施例8～11の各々のサンプルは比較例1、2に比べて耐候性が向上していることが確認された。

【0075】また、実施例12のサンプルについて、記録再生テストを行なったところ、良好なCNR、および消去率が得られ、表面再生型光記録媒体として使用可能であることが確認された。

【0076】(実施例13)以下に示すようにして、図3に示すような構造の相変化光記録媒体を製造した。0.7 μm の幅の溝を1.4 μm ピッチで形成したポリカーボネート製のディスク状の基板31上に Ta_2O_5 とSiCからなる第一保護層32(膜厚:100nm)を Ta_2O_5 ターゲットとSiCターゲットとの同時RFスパッタリングにより成膜した。この後、 Ge_2Sb_2Te からなる記録層33(膜厚:20nm)を Ge_2Sb_2Te 合金ターゲットのDCスパッタリングにより成膜した。さらに Ta_2O_5 とSiCからなる第二保護層34(膜厚:20nm)を Ta_2O_5 ターゲットとSiCター

19

ゲットとの同時RFスパッタリングにより成膜した。この後、反射層35としてAl-3wt%Cr合金膜(膜厚:150nm)を形成した。この上に、保護コート層36として紫外線硬化樹脂を10 μ mの厚みに形成して相変化光記録媒体を完成させた。第一、および第二保護層形成の際、Ta₂O₅ターゲットとSiCターゲットのパワーを制御してSiCの含有量を10mol%とした。

【0077】(実施例14)第一保護層、および第二保護層のTa₂O₅の代わりにZnO、In₂O₃又はTeO₂としたこと以外は、実施例13と同様の方法で相変化光記録媒体を作製した。

【0078】(実施例15)第一保護層、および第二保護層のTa₂O₅の代わりにSiN、SiO₂、TiO₂、Al₂O₃、SnO₂又はMgOとしたこと以外は、実施例13と同様の方法で相変化光記録媒体を作製した。

【0079】(実施例16)実施例13と同様の方法で相変化光記録媒体を作製した。ただし、本実施例の場合、Ta₂O₅ターゲットとSiCターゲットのパワーを制御して種々の組成の保護層とした。

【0080】(実施例17)第一保護層、および第二保護層のSiCの代わりにTi、Zr、Hf、Nb、Cr、Zn、In、Sn、Bi、又はTeの酸化物のいずれかを10mol%含有させたこと以外は、実施例13と同様の方法で相変化光記録媒体を作製した。

【0081】(実施例18)第一保護層、および第二保護層のSiCの代わりにTa、Ti、Al、Zr、Mn、Hf、Si、V、Cr、Be、Ce、Sm、Mo、又はNbの炭化物のいずれかを10mol%含有させたこと以外は、実施例13と同様の方法で相変化光記録媒体を作製した。

【0082】(実施例19)第一保護層、および第二保護層のSiCの代わりにTa、Nb、Al、La、Ce、Zr、Ca、Hf、Cr、Mg、Th、Ti、Sc、Be、V、B、In、Ba、Li、Ga、Mn、又はSiの窒化物のいずれかを10mol%含有させたこと以外は、実施例13と同様の方法で相変化光記録媒体を作製した。

【0083】実施例13~15の相変化光記録媒体を初期化装置を使用して記録層の初期結晶化を行なった。

【0084】次に、記録層を結晶化させた領域のトラック上に、線速度6m/sec、記録ピッチ:1.2 μ mの条件でアモルファスマークを記録した。この記録の際、図4に示すようなオフパルスを付加したレーザー変調パターンを使用し、オフパルスパワー(P_{off})および再生パワー(P_r)を1mW、また、ピークパワーの幅を50ns、オフパルスの幅は33nsとした。バイアスパワー(P_b)を5mWとしてピークパワー(P_p)を変化させアモルファスマークを記録し、CNRが最大となるP_pを最適P_p(P_{p0})とした。次に、P

20

b=5mW、P_p=P_{p0}としてアモルファスマークを記録し、種々のパワーのレーザービームを照射してアモルファスマークを消去(結晶化)した。この時、消去前後でのキャリアレベルの差を消去率として測定し、消去率が最大となるレーザーパワーを最適P_b(P_{b0})とした。さらに、線速度6m/sec、記録ピッチ:1.2 μ mの条件でアモルファスマークをP_r=1mW、P_{off}=1mW、P_p=P_{p0}、P_b=P_{b0}のレーザーパワーで記録し、この記録マークを種々の消去パワーで消去し、消去前後でのキャリアレベルの差をDC消去率として、DC消去率の消去パワー依存性を測定した。この消去パワー依存性で最大のDC消去率を最大消去率とした。実施例13、14の最大消去率の測定結果を表6に示す。標準生成自由エネルギーが-300kJ/mol以下で高い消去率が得られることが分かる。また、実施例13、15の最大消去率の測定結果を表7に示す。熱伝導率が30W/mK以下で高い消去率が得られることが分かる。さらに、表6、7を合わせるとTa₂O₅は標準生成自由エネルギーが-300kJ/mol以下でかつ熱伝導率が30W/mK以下であり、同様な標準生成エネルギー、あるいは熱伝導率を有する物質より高い消去率を示すことがわかる。

【0085】

【表6】

	保護層 主成分	標準生成 自由エネルギー [kJ/mol]	最大消去率 [dB]
実施例13	Ta ₂ O ₅	-681	33
実施例14	ZnO	-543	32
	In ₂ O ₃	-454	28
	TeO ₂	-203	13

(6m/s)

【表7】

	保護層 主成分	熱伝導率 [W/mK]	最大消去率 [dB]
実施例13	Ta ₂ O ₅	13	33
実施例15	SiO ₂	1.4	35
	SiN	1.6	32
	TiO ₂	6.3	30
	SnO ₂	17	29
	Al ₂ O ₃	30	27
	MgO	34	15

(6m/s)

実施例16~19の相変化光記録媒体を初期化装置を使用して記録層の初期結晶化を行なった。

【0086】次に、記録層を結晶化させた領域のトラック上に、線速度6m/sec、記録ピッチ:1.2 μ mの条件でアモルファスマークを記録した。この記録の

21

際、図4に示すようなオフパルスを付加したレーザー変調パターンを使用し、オフパルスパワー（ P_{off} ）および再生パワー（ P_r ）を1mW、また、ピークパワーの幅を50ns、オフパルスの幅は33nsとした。バイアスパワー（ P_b ）を5mWとしてピークパワー（ P_p ）を変化させアモルファスマークを記録し、CNRが最大となる P_p を最適 P_p （ P_{p0} ）とした。次に、 $P_b=5mW$ 、 $P_p=P_{p0}$ としてアモルファスマークを記録し、種々のパワーのレーザービームを照射してアモルファスマークを消去した。この時、消去前後でのキャリアレベルの差を消去率として測定し、消去率が最大となるレーザーパワーを最適 P_b （ P_{b0} ）とした。さらに、線速度6m/sec、記録ピッチ：1.2μmの条件でアモルファスマークを $P_r=1mW$ 、 $P_{off}=1mW$ 、 $P_p=P_{p0}$ 、 $P_b=P_{b0}$ のレーザーパワーで記録し、この記録マークを種々の消去パワーで消去し、消去前後でのキャリアレベルの差をDC消去率として、DC消去率の消去パワー依存性を測定した。この消去パワー依存性で最大のDC消去率を最大消去率とした。実施例16の最大消去率の組成依存性を表8に示す。

【0087】

【表8】

SiC濃度 [mol%]	最大消去率 [dB]
0	33
2	33
5	33
10	33
20	31
30	30
50	29
60	28
80	26

(6m/s)

さらに、同サンプルに対して、 $P_r=1mW$ 、 $P_{off}=1mW$ 、 $P_p=P_{p0}$ 、 $P_b=P_{b0}$ のレーザーパワーで0.6μmの長さのアモルファスマーク（記録ピッチ：1.2μm）のダイレクトオーバーライト（DOW）サイクルテスト、及び、85℃、95%RHの環境に250時間保存する加速環境試験を行なった。この結果、実施例16～19の酸化物、炭化物、窒化物を加えた保護層では、消去率特性は主成分のみの保護層と同等であると共に、OWサイクル耐久性、耐候性が向上していることが確認された。

【0088】（実施例20）以下に示すようにして、図7に示すような構造の相変化光記録媒体を製造した。

0.7μmの幅の溝を1.4μmピッチで形成したポリカーボネート製のディスク状の基板71上に第一保護層

22

72（膜厚：100nm）を Ta_2O_5 ターゲット、SiCターゲット及びWターゲットとの同時RFスパッタリングにより成膜した。この後、 $Ge_2Sb_2Te_5$ からなる記録層73（膜厚：20nm）を $Ge_2Sb_2Te_5$ 合金ターゲットのDCスパッタリングにより成膜した。更に第二保護層74（膜厚：20nm）を Ta_2O_5 ターゲット、SiCターゲット及びWターゲットとの同時RFスパッタリングにより成膜した。この後、反射層75としてAl-3wt%Cr合金膜（膜厚：150nm）を形成した。

【0089】以上のような構造で保護層形成の際の Ta_2O_5 ターゲット投入パワー、SiCターゲット投入パワー及びWターゲット投入パワーの比を変化させることにより、組成の異なる保護層を有する相変化光記録媒体を作製した。

【0090】（実施例21）以下に示すようにして、図7に示すような構造の相変化光記録媒体を製造した。

0.7μmの幅の溝を1.4μmピッチで形成したポリカーボネート製のディスク状の基板71上に第一保護層72（膜厚：100nm）を下記の酸化物ターゲット、SiCターゲット及びWターゲットとの同時RFスパッタリングにより成膜した。

【0091】酸化物ターゲット： TeO_2 、 In_2O_3 、 ZnO 、 Ta_2O_5 、 SiO_2 、 Al_2O_3

この後、 $Ge_2Sb_2Te_5$ からなる記録層73（膜厚：20nm）を $Ge_2Sb_2Te_5$ 合金ターゲットのDCスパッタリングにより成膜した。更に第二保護層74（膜厚：20nm）を第一保護層と同様に成膜した。この後、反射層75としてAl-3wt%Cr合金膜（膜厚：150nm）を形成した。

【0092】以上のような構造で保護層形成の際の酸化物ターゲット投入パワー、SiCターゲット投入パワー及びWターゲット投入パワーの比を変化させることにより、酸化物：炭化物：金属のモル比で70：29：1の保護層を有する相変化光記録媒体を作製した。

【0093】（実施例22）以下に示すようにして、図7に示すような構造の相変化光記録媒体を製造した。

0.7μmの幅の溝を1.4μmピッチで形成したポリカーボネート製のディスク状の基板71上に第一保護層72（膜厚：100nm）を成膜した。この第一保護層の成膜は Ta_2O_5 ターゲット及びSiCターゲット上に5mm×5mm×3mmの大きさの下記の金属チップを乗せた状態で、同時RFスパッタリングにより成膜した。

【0094】金属若しくは合金チップ：Sn、Pd、Mg、Al、Ag、Au、Zr、Ti、Cr、W、AlTi

この後、 $Ge_2Sb_2Te_5$ からなる記録層73（膜厚：20nm）を $Ge_2Sb_2Te_5$ 合金ターゲットのDCスパッタリングにより成膜した。更に第二保護層74（膜

23

厚：20nm)を上述の第一保護層と同様な手段を用いて成膜した。この後、反射層75としてAl-3wt%Cr合金膜(膜厚：150nm)を形成した。

【0095】以上のような構造で保護層形成の際のTa₂O₅ターゲット投入パワー、SiCターゲット投入パワーを変化させ、更に、Ta₂O₅ターゲット及びSiCターゲット上の金属若しくは合金チップ数を変化させることにより、酸化物：炭化物：金属若しくは合金のモル比で70：29：1の保護層を有する相変化光記録媒体を作製した。

【0096】(実施例23)図7に示す第一保護層72(膜厚：100nm)組成をTa₂O₅ターゲット投入パワー、SiCターゲット投入パワー及びWターゲット投入パワーの比を変化させることにより、モル比で(Ta₂O₅：SiC：W=70：25：5)となるよう調整したこと及び第二保護層74(膜厚：20nm)をZnS-SiO₂(モル比でZnS：SiO₂=80：20)ターゲットを用いて、RFスパッタリングにより成膜したこと以外は実施例20と同様にして相変化光記録媒体を作製した。

【0097】(実施例24)図7に示す第一保護層72(膜厚：100nm)をZnS-SiO₂(モル比でZnS：SiO₂=80：20)ターゲットを用いて、RFスパッタリングにより成膜したこと及び第二保護層74(膜厚：20nm)組成をTa₂O₅ターゲット投入パワー、SiCターゲット投入パワー及びWターゲット投入パワーの比を変化させることにより、モル比で(Ta₂O₅：SiC：W=70：25：5)となるよう調整したこと以外は実施例20と同様にして相変化光記録媒体を作製した。

【0098】(実施例25)基板上的膜形成順序を反射膜(膜厚：100nm)、第一保護層(膜厚：20nm)、記録層(膜厚：20nm)、第二保護層(100nm)としたこと及び第一保護層、第二保護層組成をTa₂O₅ターゲット投入パワー、SiCターゲット投入パワー及びWターゲット投入パワーの比を変化させることにより、モル比で(Ta₂O₅：SiC：W=70：25：5)となるよう調整したこと以外は実施例20と同様にして逆構成の表面再生型相変化光記録媒体を作製した。

【0099】(比較例3)以下に示すようにして、図7に示すような構造の相変化光記録媒体を製造した。0.7μmの幅の溝を1.4μmピッチで形成したポリカーボネート製のディスク状の基板71上に第一保護層72(膜厚：100nm)をTa₂O₅ターゲットのRFスパッタリングにより成膜した。この後、Ge₂Sb₂Te₅からなる記録層73(膜厚：20nm)をGe₂Sb₂Te₅合金ターゲットのDCスパッタリングにより成膜した。更に第二保護層74としてTa₂O₅ターゲットのRFスパッタリングにより形成した。この後、反射層75

24

としてAl-3wt%Cr合金膜(膜厚：150nm)を形成した。

【0100】(比較例4)第一保護層及び第二保護層を、Ta₂O₅の代わりにZnS-SiO₂(モル比でZnS：SiO₂=80：20)としたこと以外は、比較例3と同様にして相変化光記録媒体を作製した。

【0101】(実施例26)第一保護層(膜厚：100nm)及び第二保護層(膜厚：20nm)をTa₂O₅ターゲット投入パワー、SiCターゲット投入パワーの比を変化させることにより、モル比で(Ta₂O₅：SiC=70：30)となるよう調整したこと以外は、比較例3と同様にして相変化光記録媒体を作製した。

【0102】実施例20～24、26及び比較例3～4の相変化光記録媒体についてテープによる膜剥離テストを行った。この膜剥離テストは、セロハンテープ(ニチバン製)をAl-3wt%Cr合金膜(膜厚：150nm)上に空気が混入しないように接着させた後、基板の外周側から内周側に向かって剥離させるものである。その後、基板上に残った膜の状態の観察を行い、膜剥離が全く無いものを○、僅かに剥離が生じた(10%以下)ものを△、剥離が半分程度まで(10～50%)生じたものを△、半分以上膜剥離が生じたものを×とした。

【0103】また、実施例20～24、26及び比較例3～4の相変化光記録媒体のAl-3wt%Cr合金膜(膜厚：150nm)上に紫外線硬化樹脂を10μmの厚みに形成した。その後、CNR、DC消去率の測定、OWサイクル試験及び加速環境試験を行なった。

【0104】CNR及びDC消去率の測定は、まず、初期化装置を使用して記録層の初期結晶化を行なった後、トラック上に、線速度6m/sec、記録ピッチ：1.2μmの条件でアモルファスマークを記録した。この記録の際、図4に示すようなオフパルスを付加したレーザー変調パターンを使用し、オフパルスパワー(P_{off})及び再生パワー(P_r)を1mW、またピークパワー(P_p)の幅を50ns、オフパルスの幅を33nsとした。バイアスパワー(P_b)を5mWとし、ピークパワー(P_p)を変化させアモルファスマークを記録し、キャリアレベルとノイズレベルの差をCNRとした。更に、CNRが最大となるP_pを最適P_p(P_{po})とした。次にP_b=5mW、P_p=P_{po}としてアモルファスマークを記録して、種々のパワーのレーザービームを照射してアモルファスマークを消去(結晶化)した。この時、消去前後のキャリアレベルの差をDC消去率とし、消去率が最大となるレーザーパワーを最適P_b(P_{bo})とした。更に線速度6m/s、記録ピッチ1.2μmでアモルファスマークをP_r=1mW、P_{off}=1mW、P_p=P_{po}、P_b=P_{bo}のレーザーパワーで記録して、種々のパワーのレーザービームを照射してアモルファスマークを消去(結晶化)し、DC消去率のパワー依存性を測定した。

25

【0105】OWサイクル試験は、DC消去率の測定の際に用いた条件 $P_r=1\text{mW}$ 、 $P_{off}=1\text{mW}$ 、 $P_p=P_{po}$ 、 $P_b=P_{bo}$ のレーザーパワーで線速度 6m/s 、記録ピッチ：1.2 μm の条件でアモルファスマークのダイレクトオーバーライトを10万回行なった。オーバーライト前後での最大CNRの差が2dB未満のものを◎、3dB未満のものを○、5dB未満のものを△、5dB以上のものを×とした。

【0106】加速環境試験は、80℃ 85%RHの環境に250時間保存することで実施し、試験後の目視及び顕微鏡観察結果が非常に良好なものを◎とし、以下○、△、×とランク付けを行なった。

【0107】膜剥離テスト、CNR、DC消去率、OWサイクル試験及び加速環境試験の評価結果を表9～12に示す。表9および実施例26の結果から、保護膜に金*

26

*属を添加する事によって密着性が向上し、金属の添加料を20mol%以下とする事によってCNR、消去率特性と密着性、耐久性とのバランスのとれた特性が得られる事がわかる。また、表10から、生成自由エネルギーが -300kJ/mol 以下でCNR、消去率特性と密着性、耐久性とのバランスのとれた特性が得られる事がわかる。さらに表11から、添加する金属の融点が660℃以上のサンプルにおいてCNR、消去率特性と密着性、耐久性とのバランスのとれた特性が得られる事がわかる。実施例23、24の評価結果から、第一保護層、あるいは第二保護層のみに本発明の保護層を形成したサンプルでも効果が確認された。

【0108】

【表9】

サンプルNo.	保護層組成(mol%)			CNR (dB)	DC消去率 (dB)	OW サイクル試験	密着性	加速試験
	Ta2O5	SiC	W					
実施例20-1	70.8	29.1	0.1	50	30	○	○	○
実施例20-2	70.8	28.8	0.4	50	30	○	○	○
実施例20-3	71.0	28.2	0.8	50	30	○	○	◎
実施例20-4	68.7	26.2	5.1	49	29	◎	◎	◎
実施例20-5	64.7	25.1	10.2	48	29	◎	◎	◎
実施例20-6	60.4	21.6	18.0	45	28	◎	◎	◎
実施例20-7	50.9	24.5	24.6	42	22	◎	◎	◎
実施例20-8	47.0	23.9	29.1	32	14	△	◎	◎

(6m/s)

【表10】

サンプルNo.	酸化物 ターゲット	生成自由 エネルギー (KJ/mol)	CNR (dB)	DC消去率 (dB)	OW サイクル試験	密着性	加速試験
実施例21-1	Ta2O5	-203	47	13	○	○	◎
実施例21-2	In2O3	-454	48	27	◎	◎	◎
実施例21-3	ZnO	-543	49	27	◎	◎	◎
実施例21-4	Ta2O5	-681	51	29	◎	◎	◎
実施例21-5	SiO2	-771	47	28	◎	◎	◎
実施例21-6	Al2O3	-952	48	27	◎	◎	◎

(6m/s)

【表11】

サンプルNo.	金属チップ	融点 (℃)	CNR (dB)	DC消去率 (dB)	OW サイクル試験	密着性	加速試験
実施例22-1	Sn	232	48	28	△	◎	○
実施例22-2	Pd	328	50	28	△	◎	○
実施例22-3	Mg	850	50	29	○	◎	◎
実施例22-4	Al	860	50	29	◎	◎	◎
実施例22-5	Ag	960	50	30	◎	◎	◎
実施例22-6	Au	1063	52	30	◎	◎	◎
実施例22-7	Zr	1750	49	30	◎	◎	◎
実施例22-8	Ti	1820	49	30	◎	◎	◎
実施例22-9	Cr	1890	51	30	◎	◎	◎
実施例22-10	W	3170	51	30	◎	◎	◎
実施例22-11	AlTi	—	50	31	◎	◎	◎

(6m/s)

【表12】

27

サンプルNo.	CNR (dB)	DC消去率 (dB)	OW サイクル試験	密着性	加速試験
実施例23	50	28	○	◎	◎
実施例24	50	28	○	◎	◎
比較例3	50	33	○	×	×
比較例4	51	31	×	◎	◎
実施例26	51	32	○	△	◎

(8m/s)

また、実施例25について、膜剥離テスト、CNRの測定、DC消去率の測定及び加速環境試験を実施したところ、良好な特性を得ることができ、逆構成の表面再生型相変化光記録媒体として使用可能であることが確認された。

【0109】

【発明の効果】本発明によれば、高線速において消し残りが少なく、消去率が向上し、さらにOWサイクル特性および耐候性の良い相変化光記録媒体を得ることが可能となる。そのため、本発明により、高転送レートで耐久性の高い相変化型光ディスクを作製することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】記録再生装置のレーザーパワーの関係を示す図である。

【図2】本発明の相変化光記録媒体の一例の構造を示す部分断面図である。

【図3】本発明の実施例および比較例の相変化光記録媒*

*体の構造を示す部分断面図である。

【図4】0.6μmのマーク記録に使用したレーザーパワーの関係を示す図である。

【図5】実施例1、比較例1及び比較例2のサンプルの消去率の線速依存性を示す図である。

【図6】実施例8 (SiC (10mol%) + SiO₂ (10mol%))、実施例1 (SiC (10mol%)) 及び比較例1のサンプルのCNRのピークパワー依存性を示す図である。

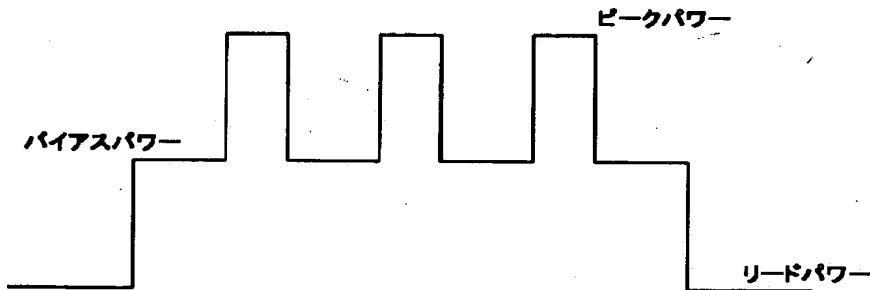
【図7】本発明の実施例および比較例の相変化光記録媒体の構造を示す部分断面図である。

【符号の説明】

- 21、31、71：基板
22、32、72：第一保護層
23、33、73：記録層
24、34、74：第二保護層
25、35、75：反射層
36：保護コート層

【図1】

【図2】



25
24
23
22
21

21: 基板
22: 保護層
23: 記録層
24: 保護層
25: 反射層

【図3】

【図7】

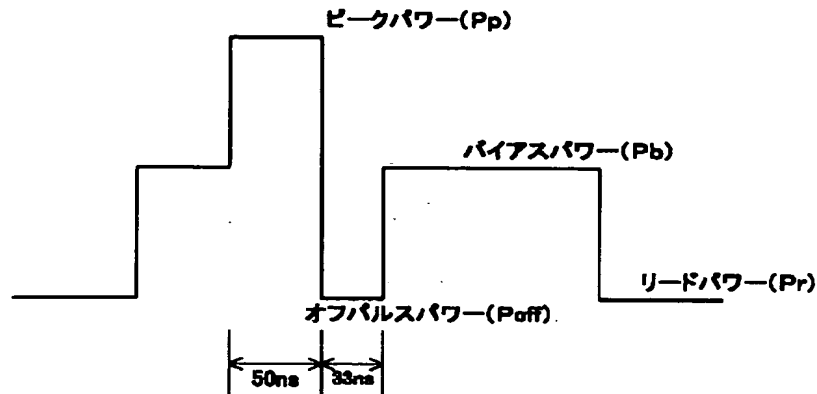
36
35
34
33
32
31

31: 基板
32: 保護層
33: 記録層
34: 保護層
35: 反射層
36: 保護コート層

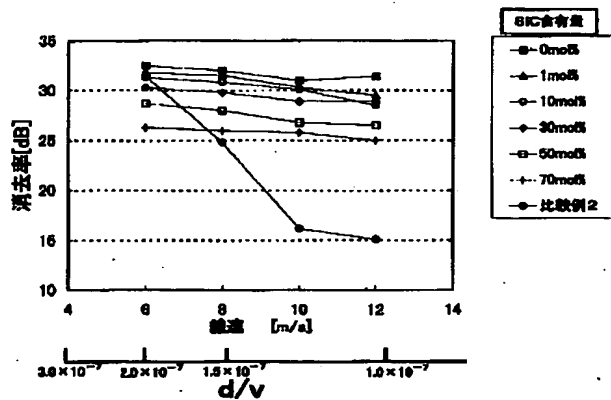
75
74
73
72
71

71: 基板
72: 第一保護層
73: 記録層
74: 第二保護層
75: 反射層

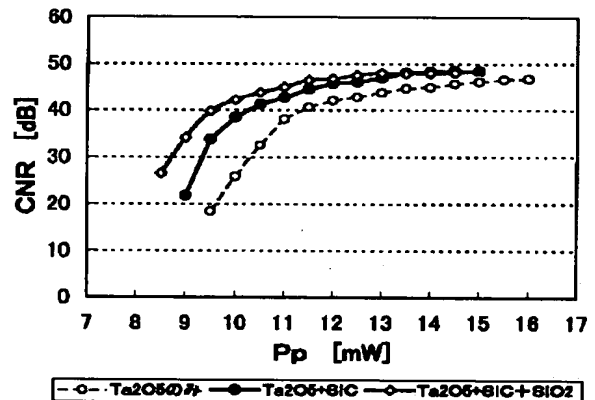
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

G 1 1 B 7/24

識別記号

5 3 5

F I

G 1 1 B 7/24

テ-マ-ド (参考)

5 3 4 M

5 3 5 B

5 3 5 D

5 3 5 F